

10/500737

DT15 Rec'd PCT/PTO 06 JUL 2004

BEST AVAILABLE COPY

DOCKET NO.: 254914US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yasuo IMAMURA et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/00158

INTERNATIONAL FILING DATE: January 10, 2003

FOR: HIGHLY PURE ULTRA-FINE SIOX POWDER AND ITS PRODUCTION METHOD

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTIONCommissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

COUNTRY

Japan

APPLICATION NO

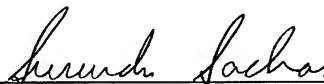
2002-003226

DAY/MONTH/YEAR

10 January 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/00158. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

10/500737

From the INTERNATIONAL BUREAU

Rec'd PCT/JP03

A 2 JUN 2004

To:

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

SENMYO, Kenji
Torimoto Kogyo Bldg.
38, Kanda-Higashimatsushitacho
Chiyoda-ku, Tokyo 101-0042
Japan

Date of mailing (day/month/year) 15 April 2003 (15.04.03)	
Applicant's or agent's file reference DK-212-PCT	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP03/00158	International filing date (day/month/year) 10 January 2003 (10.01.03)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 10 January 2002 (10.01.02)
Applicant DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
10 Janu 2002 (10.01.02)	2002-3226	JP	11 Apr 2003 (11.04.03)

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 338.70.10</p>	<p>Authorized officer</p> <p>Althea NEVERS (Fax 338 7010)</p> <p>Telephone No. (41-22) 338 8392</p>
---	---

REC'D 11 APR 2003

WIPO

PCT

10/500737

PCT/JP03/00158

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

Received PCT/PTO

06 JUN 2004

13.02.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 1月10日

出願番号

Application Number:

特願2002-003226

[ST.10/C]:

[JP2002-003226]

出願人

Applicant(s):

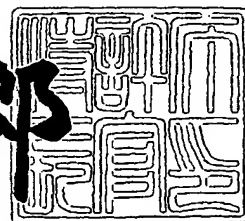
電気化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3019824

【書類名】 特許願

【整理番号】 A097320

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 33/113

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号 電気化学工業株式会社内

【氏名】 今村 保男

【発明者】

【住所又は居所】 東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社 中央研究所内

【氏名】 野々垣 良三

【特許出願人】

【識別番号】 000003296

【氏名又は名称】 電気化学工業株式会社

【代表者】 晝間 敏男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 028565

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高純度・超微粉 SiO_x 粉及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 比表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、 Na 、 Fe 、 Al 、 Cl の合計量が 10 ppm 以下であることを特徴とする高純度・超微粉 SiO_x ($x = 0.6 \sim 1.8$) 粉。

【請求項 2】 モノシランガスとモノシランガスの酸化性ガスとを、圧力 $10 \sim 1000 \text{ kPa}$ の非酸化ガス雰囲気下、温度 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ で反応させることを特徴とする請求項 1 記載の高純度・超微粉 SiO_x 粉の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体の層間絶縁膜、ガスバリア膜、光学部品の保護膜等に用いる高純度・超微粉 SiO_x 粉及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

SiO_x 粉はその高い蒸気圧を利用し、食品包装用フィルムや光学部品に SiO_x 膜の蒸着膜を形成させるための蒸着原料として用いられている。たとえば、水蒸気、酸素ガスの透過を防止して食品の劣化を防ぐため、食品包装用フィルムに SiO_x 膜からなるガスバリア膜を形成する原料に用いられている。

【0003】

従来、 SiO_x 粉の製造方法としては、シリカと金属シリコン及び／又は炭素を含む混合原料を、少なくとも $8 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上の非窒化性雰囲気下で高温処理して SiO 含有ガスを生成させ、それを 1000°C / 秒以下の冷却速度で冷却する方法（特開 2001-158613 号公報）、 SiO_2 粉末を不完全燃焼炎中で加熱して Si 蒸気を発生させ、それを亜酸化する方法（特開平 5-213606 号公報）等、が知られている。

【0004】

このような従来法で SiO_x 粉の高純度化を行うには、原料の調製から製品の

捕集までの間に不純物が混入しないようにしなければならない。しかしながら、原料の高純度化には精製等の特殊処理が必要となる問題がある。また、原料を加熱してSiO蒸気又はSi蒸気を発生させるには、1500～2000℃程度での高温操作が必要となり、高純度原料を用いても、炉材等からNa, Al, Mg, Ca, Fe等の不純物が混入し、高純度SiO_x粉を製造することが困難である。本発明でいう「高純度」とは、Na, Fe, Al, Clの合計量が10ppm以下のことである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記状況に鑑み、高純度・超微粉SiO_x粉を提供することを目的とする。本発明の目的は、モノシランガスを特定条件下で酸化反応させることによって達成することができる。

【0006】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、比表面積が10m²/g以上、Na, Fe, Al, Clの合計量が10ppm以下であることを特徴とする高純度・超微粉SiO_x (x=0.6～1.8) 粉である。また、本発明は、モノシランガスとモノシランガスの酸化性ガスとを、圧力10～1000kPaの非酸化ガス雰囲気下、温度500～1000℃で反応させることを特徴とする上記の高純度・超微粉SiO_x 粉の製造方法である。この場合において、非酸化性ガス量は、モノシランガスとモノシランの酸化性ガスの酸化反応に与る酸素量との合計量よりも多くすることが好ましい。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、更に詳しく本発明を説明すると、本発明は、原料にモノシランガスを用いることによって、低温反応が可能となるので、従来法におけるような炉材等からの不純物混入を極限まで低下させることができ、その結果、生成するSiO_x 粉の高純度化と超微粉化が可能となるものである。

【0008】

本発明において、モノシラン (SiH_4) ガスは市販品を用いることができる。モノシランガスは、塩素を構成成分としていない点でトリクロルシラン等のシラン系ガスよりも優れている。また、モノシランの酸化性ガス（以下、単に「酸化性ガス」という。）としては、酸素ガス、空気の他に、モノシランに対して酸化性を有する例えば NO_2 、 CO_2 、 H_2O 等のガスを用いることができる。これらの酸化性ガスには、不純物が極限まで除去されていることが好ましい。

【0009】

モノシランガスと酸化性ガスの反応は、圧力 $10 \sim 1000 \text{ kPa}$ の非酸化性ガス雰囲気下、温度 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ で行わせる。圧力が 10 kPa 未満であると、生成した SiO_x 膜が反応容器壁面に付着成長し、排出部を閉塞するので長期操作が容易でなくなる。また、 1000 kPa をこえると、反応装置の耐圧を高めるのに大がかりな設備が必要となるうえ、不純物が増加する傾向となる。好ましい圧力は、 $50 \sim 300 \text{ kPa}$ である。

【0010】

一方、反応場の温度が 500°C 未満であると SiO_2 が主として生成し、また 1000°C をこえると Si が生成すると共に、炉材等からの不純物がより多く混入する恐れが高くなり、いずれの場合も高純度・超微粉 SiO_x 粉の製造が困難となる。好ましい反応温度は $550 \sim 950^\circ\text{C}$ 、特に $650 \sim 850^\circ\text{C}$ である。反応時間（両ガスの反応容器内での滞留時間）は、 $0.2 \sim 1$ 秒であることが好ましい。

【0011】

本発明において、モノシランガスと酸化性ガスの反応は、非酸化性ガスの存在下で行われる。これによって、生成した SiO_x 粉の容器壁への付着がより少なくなる。非酸化ガスとしては、アルゴン、ヘリウムのような不活性ガスが最適であるが、反応を妨げない範囲で、 H_2 、 N_2 、 NH_3 、 CO 等を用いることもできる。酸化性ガスとして空気を用いた場合、非酸化性ガスと酸化性ガスの両方を用いたことになる。非酸化性ガスの量は、モノシランガス量と酸化性ガスの酸化反応に与る酸素量との合計量よりも多くすることが好ましく、モル比で2倍以上、特に10倍以上であることが好ましい。ここで、酸化性ガスの酸化反応に与る酸

素量とは、たとえば空気の場合には、それに含まれる酸素量であり、 NO_2 と CO_2 の場合は、そこから遊離される酸素原子一個分の酸素量であり、また H_2O の場合は、それを構成する酸素原子分の酸素量である。

【0012】

反応容器としては、石英ガラス等の高純度材料で製作されたものが使用される。その形状は、底付きのコップ形状とすることもできるが、管状が好ましくその向きは縦型設置、横型設置のいずれであっても良い。反応容器の加熱方式については、抵抗加熱発熱体、高周波加熱、赤外輻射加熱等の手段を用いることができる。

【0013】

反応容器内で生成した SiO_x 粉は、非酸化性ガス及び副成ガスと共に系外に排出され、バグフィルター等の粉末回収装置から回収される。

【0014】

本発明の製造方法においては、モノシランガスと酸化性ガスの比率をかえることによって、 x 値の異なる SiO_x 粉が製造される。本発明の SiO_x 粉の x 値が0.6～1.8以外であると、蒸着速度が低下するので蒸着温度をあげる必要があり、望ましくはない。好ましい x 値は0.9～1.6である。 x 値は、 SiO_x 粉中の Si モル量をJIS-R6124（炭化けい素質研削材の化学分析）に準じて測定し、また酸素モル量をO/N同時分析装置（例えばLECO社「TC-136」）を用いて測定し、それらのモル比から算出することができる。

【0015】

本発明の製造方法によって、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 Na 、 Fe 、 Al 、 Cl の合計量が 10 ppm 以下である高純度・超微粉 SiO_x （ $x=0.6\sim 1.8$ ）粉が製造される。

【0016】

本発明の高純度・超微粉 SiO_x 粉において、 Na 、 Fe 、 Al 、 Cl の合計量が 10 ppm をこえると、層間絶縁膜や、リチウムイオン電池の負極活物質等に用いると絶縁不良、腐食の原因となる。好ましくは 5 ppm 以下である。これらの不純物は、ICP等の発光分析法によって測定することができる。また、比

表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満であると蒸着開始温度が低くなる。好ましい比表面積は $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である。

【0017】

本発明の高純度・超微粉 SiO_x 粉の用途は、半導体装置の層間絶縁膜、太陽電池のガスバリア膜、食品包装用フィルムのガスバリア膜を形成させるための蒸着原料等である。

【0018】

【実施例】

以下、実施例、比較例をあげて更に具体的に本発明を説明する。

【0019】

実施例 1～13 比較例 1～4

モノシランガス、アルゴンガス、酸素ガス（いずれも、純度 ≥ 99.999 質量%）を用意し、それぞれのガスを質量流量計を通じて石英ガラス製反応容器（内径 $40 \text{ mm} \times$ 長さ 800 mm ）に導入した。モノシランガスは、アルゴンガスと混合し、石英ガラス製のモノシランガス導入管 4（内径 5 mm ）を通して反応容器 1 の低温部に吹き出すようにし供給し、また酸素ガスは石英ガラス製の酸化性ガス導入管 3（内径 5 mm ）を通して反応容器中央部付近の高温部に供給し、反応容器中央部で反応させるようにした（図 1 参照）。

【0020】

反応容器 1 は、その外周を巻回させたニクロム線ヒーター 2 に通電を行い、所定の反応温度（表 1 参照）に保たれるように加熱されている。温度調整は、反応容器中央部中心に設置された熱電対で测温し、ニクロム線ヒーターの電力を制御して行った。

【0021】

反応容器内の圧力は、多くの実験では大気圧下とほぼ同等の $100 \pm 10 \text{ kPa}$ で実施した。反応容器内の大気圧未満の減圧は、排出側に設けた真空ポンプで減圧しつつバルブの開度を調節することによって行い、大気圧をこえる加圧は、反応容器の外側にステンレス製容器をかぶせ 2 重構造にして行った。この際、ニクロム線ヒーターとステンレスの間には繊維質断熱材を埋め込むと共に、反応容

器とステンレス容器の間には、反応容器内の圧力と同等になるようにアルゴンガスを導入し、反応容器の内外でのガス圧を均衡させた。

【0022】

生成した SiO_x 粉は、副生ガス、アルゴンガスと共に、排出管 5 から排出され、途中に設けられたバグフィルターで回収された。回収粉末について、 SiO_x 粉の x 値、比表面積、不純物を測定した。それらの結果を表 1 に示す。

【0023】

反応容器内の圧力を 5 kPa とした比較例 3 では、少量の生成物しか回収できず、大部分が反応容器の排出部に付着していた。また、回収物の色調も実施例で得られた薄茶色ないしは茶褐色に対し白いものであった。一方、反応容器内の圧力を 1200 kPa に高めた比較例 4 では、比表面積、純度ともに目的とするものが得られなかった。

【0024】

【表 1】

実 験 条 件										実 験 結 果																							
比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 2	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 3	実施例 12	実施例 13	比較例 4	反応温度 ℃	反応圧力 kPa	モノシランガス系		酸化性ガス系		ガス量 合計 L/分	ガス混合比 モノシラン /酸素 ガス比※1	x値	比表面積 m ² /g	不純物量						
																			モノシラン L/分	アルゴン L/分	酸素 L/分	アルゴン L/分					Na ppm	Al ppm	Cl ppm	Fe ppm	合計量 ppm		
																			103	0.16	15.84	0.40	2.00	18.40	0.40	32	1.9	80	1.2	0.5	0.8	1.1	3.6
																			103	0.16	15.84	0.40	2.00	18.40	0.40	32	1.7	76	1.2	0.7	1.2	0.5	3.6
																			103	0.16	15.84	0.40	2.00	18.40	0.40	32	1.2	75	1.5	0.9	1.0	0.3	3.7
																			103	0.16	15.84	0.40	2.00	18.40	0.40	32	1.0	71	1.8	1.2	2.0	1.0	6.0
																			103	0.16	15.84	0.40	2.00	18.40	0.40	32	0.9	59	2.1	1.6	2.5	1.2	7.4
																			103	0.16	15.84	0.40	2.00	18.40	0.40	32	0.7	42	2.5	3.2	2.4	0.8	8.9
																			103	0.16	15.84	0.40	2.00	18.40	0.40	32	0.3	22	3.0	4.1	3.5	3.1	13.7
																			103	2.40	2.00	6.00	6.00	16.40	0.40	1.0	0.7	12	1.0	2.4	2.1	1.1	6.6
																			103	0.38	11.50	0.96	4.80	17.64	0.40	12	0.8	18	0.9	1.8	1.9	0.8	5.4
																			103	0.24	14.40	0.60	3.00	18.24	0.40	21	0.9	31	1.5	1.9	2.3	0.7	6.4
																			103	0.11	11.10	0.28	7.00	18.49	0.39	46	1.3	91	1.2	2.2	2.1	1.2	6.7
																			103	0.16	15.84	0.20	2.00	18.20	0.80	50	0.6	62	0.8	1.6	1.8	1.1	5.3
																			103	0.16	15.84	0.80	4.00	20.80	0.20	21	1.6	38	1.4	1.2	2.2	0.9	5.7
																			5	0.16	15.84	0.40	2.00	18.40	0.40	32	1.9	95	0.9	0.7	1.0	0.3	2.9
																			20	0.16	15.84	0.40	2.00	18.40	0.40	32	1.4	74	1.5	1.6	1.2	0.7	5.0
																			700	0.16	15.84	0.40	2.00	18.40	0.40	32	0.8	15	2.1	2.4	2.1	1.0	7.6
																			1200	0.16	15.84	0.40	2.00	18.40	0.40	32	0.7	3	6.2	3.8	2.9	5.2	18.1

*1：非酸化性ガス比＝（アルゴンガス量）/（モノシランガス量＋酸素ガス量）

【0025】

表1から、本発明の製造方法によって初めて本発明の高純度・超微粉 SiO_x ($x=0.6\sim 1.8$) が製造されることが分かる。

【0026】

【発明の効果】

本発明によれば、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 Na , Fe , Al , Cl の合計量が 10 ppm 以下の高純度・超微粉 SiO_x ($x=0.6\sim 1.8$) 粉が提供される。本発明の高純度・超微粉 SiO_x 粉は、半導体の層間絶縁膜、プラスチック液晶パネル、アモルファス太陽電池のガスバリア膜、食品包装用フィルムのガスバリア膜等を製造する際の蒸着材料や、リチウムイオン電池の負極活物質として用いることができる。本発明の製造方法によれば、本発明の高純度・超微粉 SiO_x 粉を容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

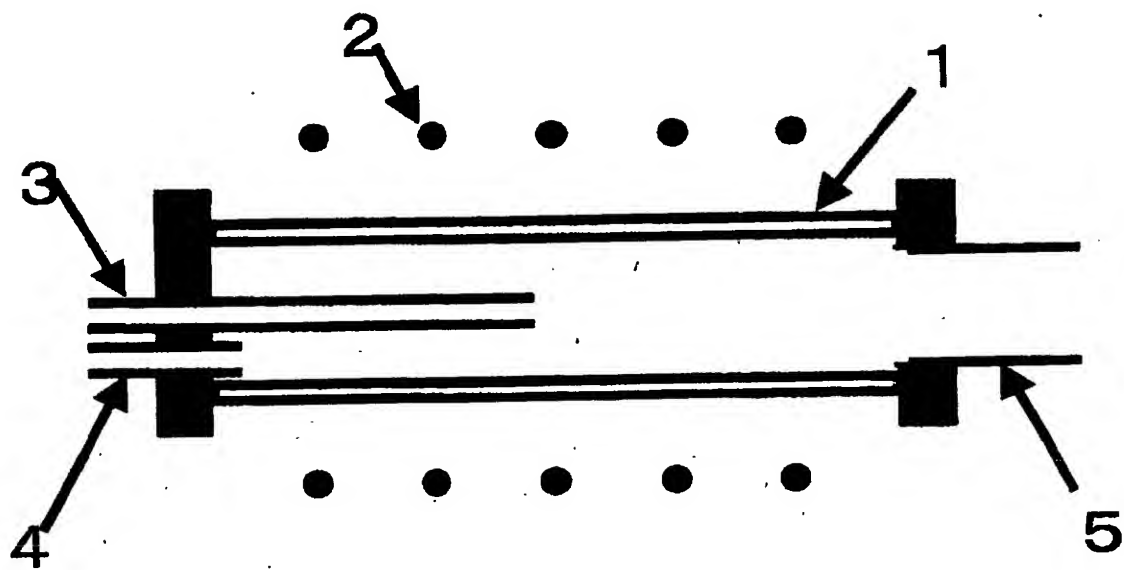
本発明の実施例に用いた反応装置の概略図

【符号の説明】

- 1 反応容器
- 2 ニクロム線ヒーター
- 3 酸化性ガス導入管
- 4 モノシランガス導入管
- 5 排出管

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、Na, Fe, Al, Cl の合計量が 10 ppm 以下の高純度・超微粉 SiO_x ($x=0.6\sim 1.8$) 粉を提供する。

【解決手段】 モノシランガスとモノシランガスの酸化性ガスとを、圧力 $10\sim 1000\text{ kPa}$ の非酸化ガス雰囲気下、温度 $500\sim 1000^\circ\text{C}$ で反応させることによって、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、Na, Fe, Al, Cl の合計量が 10 ppm 以下である高純度・超微粉 SiO_x ($x=0.6\sim 1.8$) 粉を製造することができる。この場合において、非酸化性ガス量は、モノシランガスとモノシランの酸化性ガスの酸化反応に与る酸素量との合計量よりも多くすることが好ましい。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-003226
受付番号	50200022501
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 1月11日

<認定情報・付加情報>
【提出日】

平成14年 1月10日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003296]

1. 変更年月日	2000年12月 4日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都千代田区有楽町1丁目4番1号
氏 名	電気化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.